

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-183754**
 (43)Date of publication of application : **27.10.1983**

(51)Int.Cl. **C08L101/00**
 A41B 13/02
 A61F 13/00
 C08K 5/05

(21)Application number : **57-066133** (71)Applicant : **SANYO CHEM IND LTD**
 (22)Date of filing : **20.04.1982** (72)Inventor : **TANAKA KENJI**
MASUDA FUSAYOSHI
MITA KOJI
ITO TETSUO

(54) WATER ABSORBING RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: A resin composition, prepared by incorporating a powdery water-insoluble and water absorbing resin with a specific amount of a polyhydric alcohol, and capable of promoting the uniform permeation of water and exhibiting a remarkably high water absorption rate.

CONSTITUTION: A water absorbing resin composition prepared by incorporating (A) a powdery water-insoluble and water absorbing resin, e.g. a water-insoluble hydrophilic crosslinked polymer obtained by polymerizing a water-soluble monomer and/or a monomer made soluble in water by the hydrolysis, a polysaccharide and a crosslinking agent, and if necessary hydrolyzing the resultant polymer with (B) 0.001W5wt%, preferably 0.01W2wt%, based on the component (A), bi-Woctavalent polyhydric alcohol and/or oxyalkylene ether thereof, preferably bi-Wtrivalent for the former and bi-Wtetravalent for the latter. Ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and an ethylene oxide (EO) or propylene oxide (PO) adduct thereof having $\leq 2,000$ cP viscosity at 25° C is preferably used as the component (B).

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭58-183754

⑤ Int. Cl.³
 C 08 L 101/00
 A 41 B 13/02
 A 61 F 13/00
 C 08 K 5/05

識別記号
 C A M

厅内整理番号
 6911-4 J
 7149-3 B
 7033-4 C
 7342-4 J

⑩ 公開 昭和58年(1983)10月27日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 吸水性樹脂組成物

① 特 願 昭57-66133
 ② 出 願 昭57(1982)4月20日
 ③ 発明者 田中健治
 大津市竜が丘16番35号
 ④ 発明者 増田房義
 京都市右京区鳴滝音戸山町11の
 22

⑤ 発明者 三田幸司

京都市東山区今熊野南谷町4の
 18
 ⑥ 発明者 伊藤哲雄
 大津市大萱2丁目6-15
 ⑦ 出願人 三洋化成工業株式会社
 京都市東山区一橋野本町11番地
 の1

明細書

1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 粉末状水不溶性樹脂(I)と、2~8価の多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(II)からなり、かつ(II)の量が(I)の量に対して0.01~5重量%であることを特徴とする吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物。

2. (I)が水溶性单体および/または加水分解により水溶性となる单体(A)、多糖類(B)および樹脂(C)を必須成分として重合させ必要により加水分解を行なって得られる樹脂である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は吸水性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、^くはもし、高い吸水速度を有する、吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物に関するものである。

近年、生理用品、紙おむつなどに架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポバール、自己架橋型ポリアクリル酸金属塩、デンプンーアクリロニトリルグリフト重合体架橋物のケン化物など比較的高い吸水能力を有する吸水材料が出現し始めた。しかしながら、これら材料は高い吸水能力を有するものの、より高い吸水速度を必要とする生理用品、紙おむつなどに使用するには十分満足すべきものではなかった。

すなわち、吸水能力を高めれば高めるほど水との親和力が強まるため、これらの材料が水と接触した場合、接触部分だけでゲル化を生じ水の均一な透過がされ難い、速やかに吸水速度が得られないという問題があった。この欠点を改良するため、これら吸水材料を微粉化して表面積を増大させ、水との接触面積をふやすことで吸水速度を高める方法が提案された。この場合、吸水性材料の表面積がふえることから吸水速度は速くなるが、粒子表面において水の接触部に皮膜を生じるため、水の浸透が行なわれないため、本質的な吸水

速度の改良にはつながらなかった。

本発明者らは、これらの欠点を改良すること、すなわち水の均一な浸透を促進して著しく高い吸水速度を有する粉末状水不溶性吸水性樹脂を得ることを目的に発明研究を重ねた結果本発明に到達した。

すなわち本発明は水不溶性吸水性樹脂(I)と、多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(M)からなり、かつ(M)の量が(I)の量に対して0.1~5重量%であることを特徴とする吸水速度の改良された粉末状水不溶性吸水性樹脂組成物である。

本発明における多価アルコールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどのトリオール；およびこれらの二種以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものはエチレングリコール、プロピレングリコールおよびグリセリンである。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルとしては具体的にはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール [平均分子量 (以下MWといふ) : 200, 300, 400, 600, 1000など]、ポリプロピレングリコール (MW : 200, 400, 1000, 2000, 4000など)、ポリプロピレングリコールEO付加物 (MW : 2400, 3100, 4000など)、グリセリンPO付加物 (MW : 400, 600, 1000, 3000, 4000など)、グリセリンEO (50) / PO (50) ランダム付加物 (MW : 2600など)、グリセリンPO (80) / EO (20) ブロック付加物 (MW : 8000など)、トリメチロールプロパンPO (90) / EO (10) ブロック付加物 (MW : 4500)、トリメチロールプロパンPO付加物 (MW : 400など)、ベンタエリスリトールPO付加物 (MW : 600など)、ソルビトールPO付加物 (MW : 700など)、ショ糖-グリセリン混合物のPO付加物 (OH値450)

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルとしてはエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンなどのトリオール；ベンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシドなどのテトロール；ソルビトールなどのヘキサオール；シロ糖などのオクトールおよびこれらの二種以上の混合物のアルキレンオキシド付加物があげられる。アルキレンオキシドとしては炭素数2~4のアルキレンオキシド [エチレンオキシド (EO)、プロピレンオキシド (PO)、ブチレンオキシド (1, 2-, 1, 3-, 2, 3-, 1, 4-) など]、その置換体 (ステレンオキシドなど) およびこれらの二種以上の混合物があげられる。二種以上の化合物を併用してアルキレンオキシド付加物を得る場合は、ランダム付加物、ブロック付加物のいずれであってもよい。上記アルキレンオキシドのうち好ましいものはEO, POおよびEO, POの併用系 (ブロック, ランダム) である。

などがあげられる。

なお上記においてグリセリンPO (80) / EO (20) ブロック付加物とは、グリセリンにPO 80重量%を付加し、次いでEO 20重量% (何れも重量%は全アルキレンオキシド基準) を付加した化合物を示し、グリセリンPO (50) / EO (50) ランダム付加物とはグリセリンのEO 50重量%、PO 50重量%の混合物のランダム付加物 (何れも重量%は全アルキレンオキシド基準) を示す。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテル中で好ましいものはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンのPO付加物、グリセリン-EO / POランダム付加物、グリセリンPO / EOブロック付加物、およびポリプロピレングリコール-EO付加物であり、とくに好ましいものはポリエチレングリコール、グリセリンEO / POランダム付加物、グリセリン-PO / EOブロック付加物およびポリプロピレングリコール-EO付加物である。

多価アルコールのオキシアルキレンエーテルの平均分子量は通常100以上（好ましくは200以上とくに好ましくは400以上）であり、通常600以下である。平均分子量は、多価アルコールのEの付加物の場合は通常1000以下（好ましくは600以下）、多価アルコールのPの付加物の場合は通常4000以下（好ましくは3000以下）、多価アルコールのEのとPの併用系付加物の場合には通常6000以下（好ましくは1500以下）である。多価アルコールのオキシアルキレンエーテルの平均分子量が6000より大きくなると粉体流動性の不良、ケーキング発生などといった問題が生じる。~~を始め土使用を避ける~~

多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(I)は2～8価のものであり、好ましくは多価アルコールの場合2～8価のもの、そのオキシアルキレンエーテルの場合2～4価のものである。(I)が8価より大の場合は粉体流動性の不良、ケーキング発生などといった別の問題

上記吸水性樹脂の製造に用いられる(I)、(II)および(C)の詳細、(A)、(B)および(C)の割合、吸水性樹脂の製造法、吸水性樹脂の具体例は米国特許第4076668号、特公昭58-46199号、特開昭52-26886号、特公昭53-46200号に記載されている。本発明において用いられる吸水性樹脂としては吸水性能が少くとも60ml/g（好ましくは70ml/g以上、とくに100～1000ml/g）のものが適している。

上記(A)と(B)および(C)の重合により得られる樹脂以外の吸水性樹脂としては(I)と(B)とを重合させたもの、たとえばデンブンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、セルロールーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物など；(A)と(C)との共重合体たとえばジビニル化合物（メチレンビスアクリルアミドなど）で架橋されたポリアクリルアミドおよびその部分加水分解物、架橋されたスルホン化ポリスチレン、架橋ポバール、特開昭52-14689号および特開昭52-27455号記載の架橋されたビニルエステル-不飽和カルボ

特開昭58-183754(3)を生じる。多価アルコールとそのオキシアルキレンエーテルのうち、好ましいのは後者である。また多価アルコールおよび/またはそのオキシアルキレンエーテル(I)は液状のものが好ましい。その粘度(25°C)は8000cps以下、とくに2000cps以下が好ましい。液状でないものおよび3000cpsより高い粘度のものは、低粘度の多価アルコールおよび/またはそのボリマーを用いて使用するのが好ましい。溶剤としてはセロソルブ類たとえばエチルセロソルブがあげられる。

本発明において、吸水性樹脂としては、水溶性水性樹脂および/または加水分解により水溶性となる重合体(A)と多糖類(B)および/または架橋剤(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解を行うことにより得られる水溶性の吸水性樹脂があげられる。これらのうち(A)と(B)と(C)とを必須成分として重合させ必要により加水分解して得られる樹脂（水不溶性・親水性架橋重合体）が好ましい。

ン酸共重合体ケン化物架橋されたポリアクリル酸塩およびアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、架橋されたイソブチレン-無水マレイン酸共重合体、および架橋ポリエチレンオキシドなどがあげられる。さらに自己架橋性を有する(A)の重合物、たとえば特公昭54-80710号公報に記載の樹脂や分子中に少くとも水酸基とカルボキシカルボキシ基を含有する高分子重合体たとえば特公昭54-87994号公報に記載の樹脂も使用できる。上記の吸水性樹脂は二種以上用いてよい。

吸水性樹脂は粉末状（粉末状、粒子状、フレーク状）で使用される。このような粉末状吸水性樹脂としては、任意の方法（たとえば特公昭65-21041号公報記載のドラムドライヤーを用いる方法）で乾燥させた吸水性樹脂を粉碎機（たとえばボウ式、ハンマー式、ターボ式、ジェット式など）により粉碎して得られるものがあげられる。粉末状吸水性樹脂の粒子径は通常10000ミクロン、好ましくは10～2000ミクロンである。

粉末状水不溶性吸水性樹脂(I)に対する多価アル

コールおよび／またはそのオキシアルキレンエーテル④の使用量は0.001～5重量%、好ましくは0.01～2重量%である。0.001重量%未満では④を含まない吸水性樹脂と大差はなく吸水速度を改良した吸水性樹脂とは言い難い。5重量%より大きいと吸水速度の改良には有効ではあるが、吸水性能の低下、粉体流動性の不良、ケーキング発生といった別の問題が生じるためにといった別の問題が生じるために実用上使用し難い。

粉末状水不溶性吸水性樹脂①を多価アルコールおよび／またはそのオキシアルキレンエーテル④で処理する方法としては、①に④を添加し、ナウターミキサー、リボンミキサー、ユニカルプレンダー、モルタルミキサーなどの機械的混合装置で混合する方法、あらかじめ④を高濃度（例えば1.0～2.0重量%）で①に添加してマスターバッチを作成しておき、④として所定の添加量になる様にマスターバッチをさらに①に添加して均一に混合する方法および①をミキサー内で攪拌しながら④をスプレーし均一に混合する方法があげられ

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部および%は重量部および重量%を示す。なお実施例における吸水速度の測定は、100mlのビーカーに生理食塩水50mlを加えマグネットスターラーにて攪拌子を回転させながら吸水性樹脂2gを投入後、攪拌子の回転停止までの時間を測定した。

浸透性は、50mlのビーカーに吸水性樹脂2gを入れ、続いて生理食塩水80mlを吸水性樹脂の拡散が無いように静かに加えた後、吸水性樹脂内部への浸透状態を目視により判定した。判定規準は次の通りである。

- ：ママコの生成は無く、浸透性良好
- ：浸透性良好であるが、若干のママコ生成
- ×：浸透性悪く、全体にママコ生成

ゲル化時間は、50mlのビーカーに吸水性樹脂2gを入れ、続いて生理食塩水80mlを吸水性樹脂の拡散が無いように静かに加えた後、全体がゲル化して流動性が無くなるまでの時間を測定した。

特開昭58-183754(4)

る。また④をあらかじめメタノールのような溶媒に溶解させてから①に処理してもよい。また、④は吸水性樹脂の粉碎前に添加してもよい。

本発明の粉末状吸水性樹脂組成物には微粉末シリカ、滑石などの流動性補助剤；增量剤、紫外線吸収剤、強化防腐剤、防カビ剤、殺菌剤、香料、着色料などの他の補助剤を含有させててもよい。

本発明の吸水性樹脂組成物は種々の特長を有する。たとえば(1)本発明の吸水性樹脂組成物は水にかきらず塩溶液、尿、血液などの人体排出液などに対しても高い吸水速度を示す。たとえば後述の吸水速度測定法によると従来品(④による処理前)に比して通常1/8以下の時間に改善される。

(2)本発明吸水性樹脂組成物は微粒子（たとえば105ミクロン以下）においても水中でママコを生じることなく均一な水の浸透が行なわれ、速やかに吸水ゲル化する。

(3)本組成物を使用して生理用品、紙おしめなどの製品にした場合、粉末の移動、飛散、脱落、沈降などが防止され、固定化される。

比較例 1

特公昭58-46199号実施例1の方法に従ってグル化コムギデンプン、アクリルアミドおよびN-メチレンビスアクリルアミド（架橋剤）を反応させて水不溶性・親水性架橋重合体の粉末を得た。この親水性架橋重合体は105ミクロン以下の微粒子を1.42%含有しており、上記測定法に従って吸水速度を測定した結果は9.2秒であり均一な水の吸収が行なわれておらず浸透性不良であった。

比較例 2

特公昭58-46199号実施例8の方法によりトウモロコシデンプン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウムおよびN-メチレンビスアクリルアミドを反応させて水不溶性・親水性架橋重合体の粉末を得た。

この親水性架橋重合体は105ミクロン以下の微粒子を9.8%含有しており、吸水速度は8.7秒であり浸透性不良であった。

比較例 3

比較例2で得た親水性架橋重合体粉末の105ミクロン以下の微粒子を除去したものについて、吸水速度、浸透性およびゲル化時間測定した結果は第1表に記載の通りであった。

実施例4

四つ口丸底フラスコにノルマンヘキサン200部、ソルビタンモノステアレート2部、アクリル酸9部、アクリル酸ナトリウム28部および水40部を加え20°Cで10分間攪拌を行なった。次いで混合液中に窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除却した後、過硫酸カリウム0.1部を加えて60°Cで8時間反応させた。反応後、生成物を沪過し60°Cで8時間減圧乾燥して粉末状の自己架橋した水不溶性・親水性架橋重合体を得た。このものは105ミクロン以下の微粒子を4.6%含有しており、吸水速度、浸透性およびゲル化時間測定した結果は第1表に記載の通りであった。

実施例5

比較例1で得た粉末状の親水性架橋重合体(吸水性樹脂)100部にグリセリン0.1部を添加し、

ナヴァーミキサーにて80分間混合することにより比較例1とほぼ同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものは19秒と極めて優れた吸水速度を示し、水の均一な浸透が行なわれていた。吸水性能については無処理と同等であった。

実施例2～5

実施例1においてグリセリン0.1部に変えて第1表に記載の化合物を用いるほかは全く同様の方法で比較例1とほぼ同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。それらの吸水速度、浸透性およびゲル化時間測定した結果、第1表に示したごとく大巾を改善が認められた。

実施例6

比較例2で得た粉末状の親水性架橋重合体(吸水性樹脂)100部と平均分子量約2600のグリセリンEO/Pオランダム付加物10部とを混合してマスターバッヂを作成した。このマスター バッヂ1部と親水性架橋重合体100部とをユニカルプレンダーに投入して20分間混合すること

により比較例2とほぼ同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾を改善が認められた。

実施例7

実施例6においてグリセリンEO/Pオランダム付加物に変えて平均分子量約2400のポリアロビレンジリコールのEO付加物を用いるほかは全く同様にして粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。その吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾を改善が認められた。

実施例8

比較例4で得た粉末状の水不溶性・親水性架橋重合体(吸水性樹脂)100部をリボンミキサーで攪拌しながらエチレンジリコール0.8部をスプレーして均一に混合することにより比較例4とほぼ同程度の粒度分布を有する粉末状の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水速度、浸透性およびゲル化時間は、第1表に示したごとく大巾を改善が認められた。

第1表

	化合物①	添加量 粉末状 物質 部	吸水速度 (秒)	浸透性	ゲル化時間 (秒)
比較例1	無添加	—	92	×	500以上
実施例1	グリセリン	0.1	17	○	108
実施例2	グリセリンP付加物 (MW:約600)	0.2	22	○	80
実施例3	ポリブロビレンジリコール (MW:約1000)	0.2	21	○	95
実施例4	ポリエチレンジリコール (MW:約400)	0.1	8	○	54
実施例5	グリセリンPO(80)EO(20)ブロック付加物(MW:8000)	0.1	15	○	55
比較例2	無添加	—	87	×	500以上
比較例3	無添加	—	107	○	270
実施例6	グリセリンのEO(60)PO(50)ランダム付加物(MW:約2600)	0.1	10	○	86
実施例7	ポリブロビレンジリコールのEO付加物 (MW:約2400)	0.1	14	○	72
比較例4	無添加	—	114	×	500以上
実施例8	エチレンジリコール	0.8	24	○	107

THIS PAGE BLANK (USPTO)